ÜBER
PHENOL- UND CHINONISOMERIE
BEI DEN
SCHIFF'SCHEN BASEN AROMATISCHER
OXYALDEHYDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 29. JANUAR 1912 VON

BERTIL ALBERT PALMBERG

AUS

HELSINGFORS (FINLAND).

ACAD. LIBRARY BIBL.

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1912.

Referent:

Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Eduard Buchner

Meinem Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0035

Nachfolgende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung von

Herrn Professor Dr. W. Manchot

ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Isomerieverhältnisse bei Schiffschen Basen 1
Frühere Arbeiten, Stand des Problems 1
Aufstellung des Themas 3
Beschreibung eines neuen Isomeriefalles (p-Homo-Salicyliden-p-Amidobenzoesäureäthylesters.) 3
Untersuchung des Falles von Pawlewski 4
Untersuchung des Falles von Knoewenagel und Schröter . . 5
Beschreibung eines neuen Isomeriefalles. (Derivate des β-Naphtol-α-Aldehyds.) 6
Bedeutung des Hydroxyls für das Zustandekommen der Isomerie 7
Tabelle hierzu 8
Verschiedenes Verhalten der Isomeren gegen chemische Agentien 9
Verhalten gegen Eisenchlorid 10
Konstitution. (Phenol- und Chinon-Isomerie) 10
Tautomerie bei Schiff'schen Basen 12
Konstitution des Salicylaldehyds 12

Experimenteller Teil.

Derivate des β-Naphtol-α-Aldehyds 14
Darstellung von β-Naphtol-α-Aldehyd 14
β-Oxy-α-Naphtylidenanilin. 16
Oxydationsprodukt des β-Oxy-α-Naphtylidenanilins 21
β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester 27
β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol 28
Gelbe Moidfikation 29
Rote Modifikation 30
β-Oxy-α-Naphtyliden-α-Naphtylamin 32
β-Oxy-α-Naphtyliden-β-Naphtylamin 32
β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol-Methylester 33

Derivate des β-Naphtol-α-Aldehydmethylesters . 33
Darstellung des β-Naphtol-α-Aldehydmethylesters 33
β-Äthoxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol 34
β Äthoxy-α-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester . . . 35
Derivate des α-Naphtol-β-Aldehyds . . 35
α-Oxy-β-Naphtylidenanilin 36
α-Oxy-β-Naphtyliden-p-Amidophenol 36
α-Oxy-β-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester 36
Derivate des Salicylaldehyds 36
o-Oxy-Benzyliden-o-Amidobenzoesäure 36
o-Oxy-Benzyliden-p-Amidophenol 39
o-Oxy-Benzyliden-p-Amidophenolmethylester 39
o-Methoxy-Benzyliden-p-Amidophenol 40
Derivate des p-Homo-Salicylaldehyds . . 41
Darstellung des p-Homo-Salicylaldehyds 41
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester . 41
Gelbe Modifikation 43
Rote Modifikation 44
Chlorhydrate 45
Bromhydrate 45
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäuremethylester . 47
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidophenol 48
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-α-Naphtylamin 49
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-β-Naphtylamin 50
1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidophenolmethylester . . . 51
Derivate des p-Homo-Salicylaldehydmethylester 51
Darstellung des p-Homo-Salicylaldehydmethylesters 51
1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzyliden-p-Amidophenol 52
1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester 52
1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzyliden-p-Amidophenolmethylester . 53
Einwirkung von Hydroxylamin auf die isomeren Anile 53
Cyanderivate der isomeren Anile . . . 56

Theoretischer Teil.

Die unter dem Namen Schiff'schen Basen oder Anile bekannten Verbindungen von dem Typus

$$R-CH=N-R,$$

sollten nach der Theorie von Hantzsch und Werner in zwei stereoisomeren Formen existieren. Das wesentliche bei dieser Theorie ist, dass die Valenzen des Stickstoffatomes nicht in einer Ebene liegen, sondern man denkt sich das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraeders gelegen und seine drei Valenzen gegen die andern Ecken des Tetraeders gerichtet.

Um eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie zu gewinnen haben Hantzsch und Schwab[1]) eine Reihe von aromatischen Anilen dargestellt, jedoch nur bei einem einzigen Körper, Benzyliden-p-Toluiden, eine Andeutung von Isomerie gefunden.

Vier Jahre später, 1905, hat Anselmino[2]) einen deutlichen Fall von Dimorphie am Kondensationsprodukte aus p-Homo-Salizylaldehyd beschrieben, ohne jedoch klar zu legen, ob es sich um chemische Isomerie oder nur um physikalische Polymorphie handelt. Dass chemische Isomerie vorliegt, hat Manchot[3]) festgestellt.

Den ersten Fall einwandfreier, chemischer Isomerie haben Manchot und Furlong[4]) beschrieben.

[1]) Ber. **34**, 822.
[2]) Ber. **38**, 3489.
[3]) Ber. **43**, 3360.
[4]) Ber. **42**, 3030.

Die letztgenannten Autoren fanden, dass das Anil aus Salizylaldehyd und p-Amidobenzoesäureäthylester in zwei ganz verschiedenen Formen, nämlich in einer gelben und einer roten Form existiert. Die gelbe Modifikation besteht aus sechsseitigen, flachen hellgelben Tafeln, die rote Modifikation dagegen aus langen, rechtwinklig abgeschnittenen orangeroten Prismen. Nicht nur Krystallhabitus und Farbe, sondern auch Löslichkeit und Schmelzpunkt der beiden Modifikationen sind verschieden, Zusammensetzung und Molekulargewicht dagegen gleich.

Dass chemische Isomerie wirklich vorliegt, beweisen Manchot und Furlong[2]) unter anderem dadurch, dass die gelbe Form immer primär entsteht, ob die Synthese in siedendem Alkohol oder, was noch beweisender ist, in einer Kältemischung bei — 15° ausgeführt wird. Die rote Form entsteht also nicht primär, obschon sie bei der Krystallisationstemperatur durchaus beständig ist. Auf dem Wege der Synthese kann sie nicht erhalten werden, sondern nur durch Umlagerung, während die gelbe Form direkt durch Synthese entsteht. Damit haben Manchot und Furlong bewiesen, dass die beiden Formen chemisch verschieden sind, denn dieser Schluss ist offenbar gleichwertig mit demjenigen, den man aus dem verschiedenen Verhalten zweier Isomeren gegen dasselbe chemische Agens zu ziehen pflegt:

Synthese ⟶ gelb ⇄ rot.

Für die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist jedoch Zeit erforderlich, und zwar mehr Zeit bei niedriger Temperatur als bei höherer.

Professor Manchot[1]) hat sich zuerst dahin aus-

[1]) Ber. **42**, 3032

[2]) Ber. **43**, 3362.

gesprochen, dass die Isomerie bei den erwähnten Anilen als Stereoismerie im Sinne der Hantzsch- und Werner'schen Theorie aufzufassen sei, weil diese Annahme die geringeren Schwierigkeiten zu bieten schien, denn die Annahme von Struktur-Isomerie hätte neue, zunächst nicht zu begründende Hypothesen erfordert. Später neigte er jedoch mehr der Ansicht zu, dass es sich doch um Struktur-Isomerie handle.

Herr Professor Manchot veranlasste mich deshalb die Isomerie dieser Schiff'schen Basen und ihre Ursache näher zu charakterisieren und zugleich auf die Auffindung weiterer hierher gehöriger Isomeriefälle auszugehen.

Was vorerst den letzteren Punkt angeht, so lag es zunächst nahe, die in den bisher bekannten Isomeriepaaren auftretenden Komponenten, p-Homo-Salizylaldehyd und p-Amidobenzoesäureäthylester, miteinander zu kombinieren. In der Tat entsteht auf diese Weise ein neuer Isomeriefall. Wenn die Komponenten in alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht wurden, erhielt man in der Hitze wie in der Kälte zunächst immer den 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester in Form gelber, sechsseitiger Blättchen, die unter dem Mikroskope farblos waren. Um das Produkt in dieser Form zu isolieren, müssen die Krystalle sofort aus der Flüssigkeit herausgenommen und getrocknet werden. Wenn sie aber in Berührung mit der Mutterlauge bleiben, so ist die Gefahr vorhanden, dass die gelben Blättchen sich in ein isomeres, aus roten Prismen bestehendes Produkt umwandeln. Die Krystallformen der Isomeren entsprechen den Formen der beiden früher erwähnten Isomerenpaare. Die Umwandlung in die rote Form erfolgt jedoch weniger glatt, als die in den beiden

anderen Fällen. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht aufgeklärt. Eine Hauptrolle spielt dabei jedenfalls, dass man ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis trifft. Anderseits mögen auf die Geschwindigkeit der Umwandlung auch noch unbekannte katalytische Einflüsse hemmend oder befördernd einwirken, wie solche von Knorr[1]) bei der Umwandlung der isomeren Acetessigester beobachtet worden sind. Auch die Neigung der gelben Form beim Stehen sehr grosse, oft mehrere cm lange Zwillingsformen zu bilden, mag für die Umwandlung ungünstig sein.

Kombiniert man den p-Homo-Salizylaldehyd statt mit dem Äthylester der p-Amidobenzoesäure mit dem Methylester und mit der Säure selbst, so gewinnt man Körper von ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechenden Salizylaldehyd-Verbindungen[2]) nämlich Substanzen bei welchen die Umwandlungserscheinungen der Isomeren zwar andeutungsweise zu beobachten sind, insbesondere nachdem man die für diese Umwandlungen charakteristischen Merkmale an einem sicher bekannten Beispiele einmal kennen gelernt hat, welche aber für sich allein betrachtet keine wirkliche Isomerie liefern.

Des weiteren wurden Literaturangaben verfolgt, nach denen die Existenz von Isomeren hätte vermutet werden können. Zunächst hat Pawlewski[3]) gefunden, dass das Anil aus Salizylaldehyd und o-Amidobenzoesäure in gelben und roten Krystallen existiert, ohne jedoch der Erscheinung näher nachzugehen. Meine Untersuchung ergab indessen, dass die gelben und roten Krystalle nur durch ihre Grösse von einander

[1]) Ber. **44**, 1143.
[2]) Ber. **42**, 4388.
[3]) Ber. **32**, 295.

verschieden sind und namentlich dicke Krystalle rot erscheinen. Der Form nach gehören sie dem „roten" Typus an.

Weiter habe ich meine Aufmerksamkeit auf die Anile des β-Naphtol-α-Aldehyds gerichtet, da nach den Angaben Knoewenagels und Schröters[1]) die Kombination dieses Aldehyds mit Anilin in einer gelben und einer roten Form auftreten soll. Auch Gattermann[2]) hat ein Anil aus den erwähnten Komponenten beschrieben und da der Naphtolaldehyd ein Analogon zum Salizylaldehyd ist, habe ich mich mit diesem Falle eingehend beschäftigt. Das Ergebnis meiner Untersuchung ist jedoch, dass keine isomeren Anilin-Derivate dieses Aldehyds existieren. Kombiniert man den Naphtolaldehyd mit Anilin, so erhält man in alkoholischen Lösungen ein in gelben Blättchen krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 92°, das das normale Anil ist und nach seiner Krystallform (sechsseitige Tafeln) den Normaltypus der „gelben" Form repräsentiert. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man aus diesem Körper eine in gelbenNadeln krystallisierende Substanz, welche jedoch der Analyse zufolge nicht das normale Anil ist, sondern ein wasserhaltiges Produkt darstellt. Diese Nadeln verlieren im Vacuum-Exsiccator ihr Wasser und zeigen je nach dem Grade der Entwässerung einen wechselnden, etwas höheren Schmelzpunkt als die schon erwähnten Blättchen. Bei der Wasserabgabe werden die zuerst glänzenden Nadeln blind und zerfallen schliesslich. Diese wasserhaltige Substanz ist das Produkt, welches Gattermann in den Händen hatte, der es als eine in gelben Nadeln krystallisierende Substanz

[1]) Ber. **37,** 4488.
[2]) Ber. **32,** 280.

erwähnt. Die rote Form (rote Blättchen) welche Knoewenagel und Schröter beschreiben, konnte ich dagegen niemals erhalten, wohl aber beobachtete ich, dass beim Stehen der Lösungen rote Nadeln ausfielen. Dieses rote Produkt ist aber nach meiner Untersuchung kein isomeres Anil, sondern ein Oxydationsprodukt des normalen Anils, welches sich dann auch durch absichtliche Oxydation der gelben Blättchen mittels Luft oder Wasserstoffsuperoxyd, gewinnen liess.

Auch die Kombination dieses Aldehyds mit p-Amidobenzoesäureäthylester lieferte keinen Isomeriefall, schliesslich konnte ich aber durch Kombination des β-Naphtol-α-Aldehyds mit p-Amidophenol zwei isomere Anile erhalten.

Das β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten gewonnen. Auch hier gilt die für den oben erwähnten Fall aufgestellte Beziehung:

$$\text{Synthese} \longrightarrow \text{gelb} \rightleftarrows \text{rot},$$

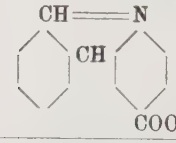
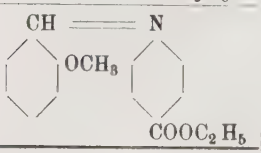
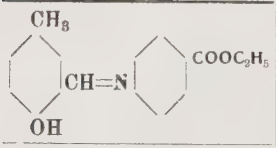
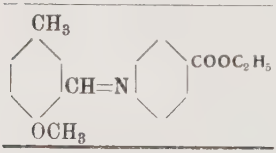
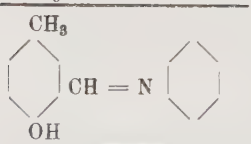
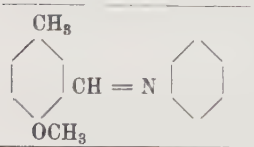
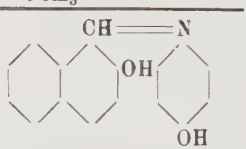
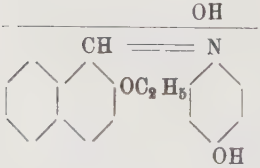
d. h. man erhält durch die Synthese unter allen Umständen in der Hitze wie in der Kälte zunächst die gelbe Form, die aber bei diesem Anil sehr rasch in die rote Form umgewandelt wird, sodass im Gegensatz zu den früher beschriebenen Anilen die gelbe Form ohne Beimengung von der roten verhältnismässig schwierig, die rote Form dagegen leicht zu gewinnen ist. Die gelbe Form schmilzt bei 222°, die rote Form bei 226°.

Es stellt sich also der β-Naphtol-α-Aldehyd in der Fähigkeit, solche Isomere zu bilden, an die Seite der Salizylaldehyde.

Ich habe nun weiter versucht, welche Bedeutung das Hydroxyl in den drei o-Oxyaldehyden, β-Naphtol-

α-Aldehyd, Salizylaldehyd und p-Homosalizylaldehyd, welche Isomeriefälle geliefert haben, besitzt. Zu diesem Zwecke wurden die Kombinationen der Methylester dieser drei Aldehyde mit denjenigen Aminen, mit welchen die Aldehyde selbst Isomeriefälle liefern, untersucht. Hierbei zeigte sich nun, dass die Ester der Aldehyde keine isomeren Anile bilden, sondern ganz oder fast farblose Produkte lieferten. Beiläufig sei noch erwähnt, dass auch die Substitution des Hydroxylwasserstoffes in den Amidophenolen eine Verblassung der Anile hervorruft, jedoch keine so intensive, wie wenn die Substitution in den Oxyaldehyden vorgenommen wird.

Zwecks besserer Übersicht wird oben Gesagtes in folgender Tabelle zusammengestellt:

Anil	Getrennt erhältliche Isomere	Farbe der Krystallmasse		Farbe der frisch bereiteten einzelnen Krystalle	
		Gelb. Typus	Roter Typus	Gelb. Typus	Roter Typus
	gelb und rot	gelb	orangerot	farblos	gelb-orange
	keine	schwach gelblich		farblos	
	gelb und rot	gelb	lachsrot	farblos	gelb-orange
	keine	fast farblos		farblos	
	gelb und rot	gelb	orangerot	farblos	gelb-orange
	keine	farblos		farblos	
	gelb und rot	gelb	orangerot	gelb	orange
	keine	schwach gelblich		farblos	

Die Isomerieerscheinung ist hiernach an die Gegenwart eines labilen Hydroxylwasserstoffes gebunden. Hieraus ergibt es sich schon als ziemlich sicher, dass das Auftreten der Isomerie mit der Labilität des Hydroxylwasserstoffes zusammenhängt, also von der Art einer Phenol- und Chinonform ist. Es wurden deshalb weitere Versuche angestellt, um die beiden Isomeren als Phenol- resp. Chinoform zu charakterisieren und überhaupt Derivate derselben darzustellen. Die Darstellung verschiedener Derivate stösst aber auf Schwierigkeiten, weil die resp. Anile zu diesem Zwecke aufgelöst werden müssen und die Lösung von jeder der beiden Formen infolge Gleichgewichtseinstellung schon in kurzer Zeit dieselbe Zusammensetzung hat.

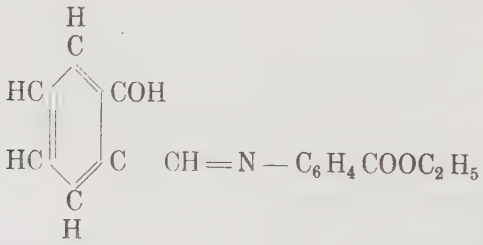
Eine Verschiedenheit der beiden Isomeren des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoe-Säureäthylesters in Form ihrer Chlorhydrate, welche durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen der gelben und roten Form des Anils gewonnen waren, konnte nicht erkannt werden. In den Bromhydraten desselben Anils konnte dagegen eine Verschiedenheit durch die Schmelzpunktbestimmung wahrgenommen werden. Das aus der gelben Form dargestellte Bromhydrat schmilzt bei 207, das aus der roten Form dagegen erst bei 215 — 216°. Die Cyanderivate des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzylidenanilins wurden durch Einwirkung von Cyankalium (in wässeriger Lösung) auf die alkoholischen Lösungen der beiden Isomeren des Anils dargestellt. Die resultierenden Körper zeigten sich aber in beiden Fällen identisch. Der Versuch, der Chinonform entsprechende Oxime darzustellen, scheiterte in allen Fällen an der Zersetzlichkeit der Schiff'schen Basen, indem die roten Isomeren wie die

gelben schon in der Kälte durch Hydroxylamin glatt gespalten wurden, und die Oxime der entsprechenden Aldehyde lieferten.

Dagegen ergab sich bei allen vier sichergestellten Isomeriepaaren ein charakteristischer Unterschied gegenüber Eisenchlorid. Wenn eine alkoholische Lösung durch Kohlensäureacetongemisch abgekühlt und mit ebenso abgekühlter Eisenchlorid-Lösung versetzt wurde, so reagierten in allen Fällen die Lösungen der gelben Isomeren nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung unter genau gleichen Bedingungen erheblich schneller als die roten Körper und sogar dann noch, wenn die Lösungen der letzteren konzentrierter waren, als die der ersteren. Es verhielten sich also die Lösungen der beiden Isomeren gegen Eisenchlorid in den sämtlichen vier Fällen analog wie die Lösungen der beiden isomeren Acetessigester.[1])

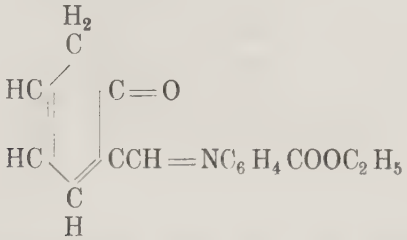
Damit dürfte sichergestellt sein, dass die Isomerieerscheinungen bei Schiff'schen Basen von o-Oxyaldehyden durch Entstehung von Phenol- (gelb) und Chinonform rot) herrühren.

Für die Phenolformel würde also die normale Formulierung der Schiff'schen Base wie nachstehend gelten:



[1]) Knorr, Ber. **44**, 1141.

während für die roten Isomeren eine Chinonformel etwa von folgender Art in Betracht käme:



Selbstverständlich kann man die Chinonformel auch noch auf andere Weise schreiben, je nachdem man die Verschiebungen der Doppelbindung und die Wanderung der Wasserstoffatome sich denken will. Natürlich lässt sich auch eine Formel aufstellen bei der die —CH=N-Gruppe durch die Verschiebung der doppelten Bindungen in Mitleidenschaft gezogen wird.

In den meisten Fällen kann man nur eine Form und zwar die vom gelben Typus isolieren. In einigen vereinzelten Fällen, so bei β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenolmethylester, β-Oxy-α-Naphtyliden-β-Naphtylamin und β-Oxy-α-Naphtyliden-α-Naphtylamin gehört andererseits die einzige isolierbare Form nach ihrer Färbung und ihrem Krystallhabitus höchst wahrscheinlich der roten Reihe an. Es gibt also auch, wenn auch seltener, Fälle, in denen nur das rote Isomere fassbar ist. Nimmt man nun hinzu, dass auch in den Fällen, wo nur ein Isomeres der gelben Reihe isoliert werden kann, durch Festlegung des Hydroxylwasserstoffes die Farbe der Schiff'schen Basen ganz erheblich verblasst, so darf man wohl weiter schliessen, dass auch bei denjenigen Anilen, wo nur eine Substanz fassbar ist, wenn auch nicht gerade die Farbe selbst,

so doch ihre Intensität bedingt ist durch teilweise Umlagerung in die „tautomere" Chinonform. Es liegt also der typische Fall derjenigen Erscheinung vor, die man früher als Tautomerie bezeichnet hat, die aber unter besonders günstigen Bedingungen als wirkliche Isomerie auftreten kann. Über diese Umstände, durch welche die tautomeren Formen zu getrennt erhältlichen Isomeren werden, lässt sich nur rein empirisches angeben. Die Tatsachen, dass in zwei Fällen die Äthylester als getrennte Isomere erhältlich waren, während dies bei den Methylestern und der zugehörigen Karbonsäure nicht gelang, zeigt jedenfalls, dass sehr geringfügige, den chemischen Charakter scheinbar kaum berührende Differenzen in dessen Zusammensetzung genügen, um die Stabilitätsverhältnisse innerhalb des Moleküls so zu verschieben, dass die Trennung der Isomere einmal möglich ist, ein anderes Mal nicht und dementsprechend die Tautomerie zur Isomerie wird und umgekehrt.

Wenn so geringfügige Einflüsse von Bedeutung sein können, so ist es naturgemäss schwierig, Regeln oder gar Gesetzmässigkeiten über ihre Wirkung zu finden, es müssten hierzu noch viel mehr Variationen dargestellt und untersucht werden, ein Material, das schon aus äusseren Gründen z. B. wegen Versagen der Krystallisation bei manchen Kombinationen nicht leicht in genügender Vollständigkeit zu beschaffen ist.

Durch die Resultate dieser Untersuchung erhält die schon von Hantzsch geäusserte Ansicht, dass der Salizylaldehyd in Chinon- und in Phenolform auftrete, eine neue Stütze. Es muss jedoch bemerkt werden, dass bei der Entstehung der Schiff'schen Basen der Aldehyd selbst nicht tautomer reagiert,

sondern dass das normale Anil (Phenolform) stets das primäre Produkt ist.

Im Laufe der Untersuchung wurde noch eine ganze Reihe von Anilen dargestellt und auf Isomerie geprüft, es konnte aber in keinem ausser den früher erwähnten Fällen Isomerie gefunden werden.

Experimenteller Teil.

Derivate des β-Naphtol-α-Aldehyds.

Darstellung des β-Naphtol-α-Aldehyds.

Der β-Naphtol-α-Aldehyd wurde im grossen ganzen nach den Angaben Gattermanns[1]) dargestellt.

65 cc wasserfreie Blausäure wurden zu einer Lösung von 90 g β-Naphtol in 350 g über Natrium getrocknetem Äther eingetragen und dazu noch 90 g Chlorzink als Kondensationsmittel zugegeben. Dann leitete man gut getrocknetes Salzsäuregas in das Gemisch ein. Es schied sich bald das salzsaure Aldimid aus, welches abfiltriert und mit absolutem Äther ausgewaschen wurde. Aus dem salzsauren Aldimid erhielt man durch Kochen mit Wasser den freien Aldehyd als ein dunkel gefärbtes Öl, das jedoch bald zu einem rotbraunen Krystallkuchen erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton wurden die Krystalle mit Alkohol aufgekocht, wobei der Aldehyd in Lösung ging, in sehr kleinen Mengen blieb aber eine von Gattermann nicht erwähnte, aus dunkelroten Nadeln bestehende stickstoffhaltige Substanz ungelöst zurück, die bei 280° noch nicht schmolz. Da diese nur in ausserordentlich geringen Mengen entsteht, konnte sie

[1]) Ber. **32**, 284.

nicht näher untersucht werden. Jedoch wurde von dem Körper eine Analyse ausgeführt.

Analyse.

0,1288 g Subst. gab 0,3720 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.
0,1566 g Subst. gab bei 754 mm Druck u. 708, 6 cc N.

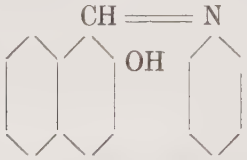
Gefunden:

C = 78,77%
H = 8,51%
N = 6,58%

Aus der alkoholischen roten Lösung wird der Aldehyd beim Erkalten als eine ziegelrote Krystallmasse ausgeschieden, die mit der eben erwähnten, hochschmelzenden roten Substanz verunreinigt zu sein scheint. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte die ziegelrote Farbe der Substanz nicht entfernt werden. Ein Teil der Krystalle wurde deshalb in heisser alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt, aber die Farbe der beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle war scheinbar nicht besser. Die ganze Krystallmasse wurde deshalb einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei nur der Aldehyd mit den Wasserdämpfen überging. Er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der β-Naphtol-α-Aldehyd wurde in Form von hellgelben Nadeln gewonnen. Schmelzpunkt 81°.

Zur Charakterisierung dieses β-Naphtol-α-Aldehyds möchte ich hinzufügen, dass er in konz. Schwefelsäure gelöst mit einem Tropfen Eisenchlorid-Lösung eine ziemlich braune Färbung gibt, während das β-Naphtol selbst unter denselben Versuchsbedingungen sofort eine dunkelbraune Farbe annimmt. Der Aldehyd in Alkohol gelöst gibt mit Eisenchlorid-Lösung sofort braune Färbung, β-Naphtol dagegen nicht.

β-Oxy-α-Naphtylidenanilin.



Gattermann[1]), der zuerst ein Kondensationsprodukt aus β-Naphtol-α-Aldehyd und Anilin darstellte, gibt an, dass dieses aus Alkohol in Form von gelben Nadeln krystallisiert, welche bei 99° schmelzen.

Knoewenagel und Schröter[2]) haben später durch leichtes Erwärmen von β-Naphtyl-α-Aldehyd und Anilin (molekulare Mengen) ein dunkelrotes Reaktionsprodukt erhalten, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren die rote Farbe nicht verlor und aus Blättchen mit dem Schmelzpunkt 95°—96° bestand.

Die von Gattermann angegebenen hellgelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 99°, erhielten Knoewenagel und Schröter dagegen durch Zusatz von etwas Wasser zu der alkoholischen Mutterlauge aus der ersten Krystallisation. Die Angaben von Knoewenagel und Schröter kann ich nicht bestätigen. Trotz zahlreicher Versuche ist es mir nicht gelungen, die roten Blättchen mit dem Schmelzpunkte 95°—96° herzustellen. Dagegen habe ich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 92° erhalten. Ausserdem beobachtete ich wie Gattermann ein in gelben Nadeln krystallisiertes Produkt, (vergl. unten) welches aber die Zusammensetzung des normalen Anils nicht zeigte.

0,9 g β-Naphtol-α-Aldehyd (1 Mol.) wurde in einem Porzellantiegel mit 4,5 g Anilin gemischt und das

[1]) Ber. **32**, 286.
[2]) Ber. **37**, 4488.

Gemisch dann kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es entstand beim Erkalten sofort eine gelbe Krystallmasse, die roh den Schmelzpunkt 91° zeigte.

Nun haben Manchot und Furlong[1]) gefunden, dass in der Lösung eines in isomeren Formen vorkommenden Anils Umwandlungen eintreten, wenn nicht für sofortige Krystallisation gesorgt wird. Erhitzt man aber ein Anil in Sprit oder Amylalkohol zum Sieden und kühlt rasch ab, so bekommt man immer ein einheitliches Produkt, wenn durch Reiben mit dem Glasstabe sofortige Krystallisation erzwungen wurde. Deshalb wurde die eben erwähnte, bei 91° schmelzende Krystallmasse in Amylalkohol gelöst und die Lösung zwei Minuten gekocht, worauf eine sofortige Krystallausscheidung hervorgerufen wurde. Die Krystalle wurden abfiltriert, und um eine Umwandlung zu vermeiden, von anhaftender Mutterlauge durch Abpressen auf Ton möglichst rasch befreit und dann im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Unter dem Mikroskope wurden gut ausgebildete, gelbe Blättchen beobachtet, die den Schmelzpunkt 92° zeigten.

Denselben Körper erhielt man auch, wenn die beiden Komponenten, β-Naphtol-α-Aldehyd und Anilin, jeder für sich in Äthylalkohol aufgelöst und dann vermischt wurden, und zwar sowohl in der Kälte wie beim Erhitzen. Zur Herstellung ohne Erhitzen wurde 0,9 g β-Naphtol-α-Aldehyd (1 Mol.) in soviel Äthylalkohol gelöst, dass beim Abkühlen der Lösung der Aldehyd nicht auskrystallisierte, und zu der erkalteten Lösung gab man dann in wenig Alkohol 0,45 g (1 Mol.) Anilin. Nach ca. $^1/_2$ Stunde erfolgte eine Krystallausscheidung. Die Krystalle bestanden aus gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt 92° betrug. Aus

[1]) Ber. **42**, 3033.

Alkohol umkrystallisiert wurden immer wieder gelbe Blättchen gewonnen mit dem Schmelzpunkte 92°.

Dasselbe Anilinderivat wurde auch durch Zusammengiessen der beiden, in wenig heissem Alkohol gelösten Komponenten erhalten, gleichgültig ob rasche Krystallisation hervorgerufen wurde oder nicht.

Analyse des
β-Oxy-α-Naphtalydenanilins.

0,1756 g Substanz gab 0,5311 g CO_2 und 0,0808 g H_2O
0,1898 g Substanz gab 0,5733 g CO_2 und 0,0897 g H_2O
0,2929 g Subst. gab bei 754 mm Druck u. 10° 14,5 cc N

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$
C = 82,49—82,38	C = 82,59
H = 5,14— 5,28	H = 5,26
N = 5,85	N = 5,67

Der Analyse zufolge liegt also in diesem bei 92° schmelzenden Anil das normale Kondensationsprodukt vor.

Ich vermute, dass das von Knoewenagel und Schröter, angegebene aus roten Blättchen bestehende und bei 95—96° schmelzende Anil mit dem von mir dargestellten, bei 92° schmelzenden Anil identisch ist, nur dass das von Knoewenagel und Schröter dargestellte Anil unrein ist. Diese Vermutung stütze ich darauf, dass der Körper von Knoewenagel und Schröter nicht analysiert wurde und auf die Angabe Schröters[1]), dass der angewendete β-Naphtol-α-Aldehyd schwach rotbraune Farbe besass, also die von mir oben beschriebene Beimengung enthielt.

[1]) Diss. Heidelberg.

Das zuerst von Gattermann[1]) angegebene Produkt aus β-Naphtol-α-Aldehyd und Anilin in Form gelber Nadeln, erhielt auch ich, als ich, wie Knoewenagel und Schröter angegeben haben, etwas Wasser zu der alkoholischen Lösung des reinen Anils zugab. Der Körper lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, wird er dagegen aus Sprit oder absolutem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das oben beschriebene Anil in Form gelber Blättchen. Wenn dieser letztgenannte Körper (in Form von Blättchen) aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird, bekommt man wieder den Körper in Form von gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt dieses, an der Luft getrockneten Körpers bleibt nicht konstant, sondern verändert sich von Zeit zu Zeit. So wurde z. B. in einem Falle der Schmelzpunkt, nachdem der Körper 48 Stunden an der Luft getrocknet war, 99° gefunden, aber einige Stunden später betrug er nur noch 96°, wenn der Körper dagegen im Vacuum-Exsiccator getrocknet wurde bis er gewichtskonstant war, so blieb der Schmelzpunkt konstant und betrug nur noch 92°.

Der im Vacuum getrocknete Körper besteht aber nicht mehr wie ursprünglich, aus klaren, gelben Nadeln, sondern diese sind durch Wasserabgabe ganz blind geworden und zerfallen. Das Wasser wird im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure leicht abgegeben. Der Gewichtsverlust entsprach 2 Mol. Wasser.

0,780 g lufttrockener Substanz verloren im Vacuum über Chlorcalcium 0,1000 g H_2O.

0,8981 g desgl. 0,1152 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O = 12{,}72$	12,75; 12,83

[1]) Ber. **32**, 286.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, welche dem wasserfreien Anil entsprechen.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$	Gefunden
C = 82,59	82,61
H = 5,26	5,23

Ebenso gab in einem anderen Fall, wo das Präparat im Exsiccator direkt zur Gewichtskonstanz gebracht war, dieses die dem wasserfreien Anil zukommenden analytischen Daten.

Analyse.

0,1655 g Substanz gaben 0,5020 CO_2 und 0,0800 g H_2O
0,2081 g Subst. gaben 10,2 cm^3 N bei 11° und 761 mm

Gefunden
C = 82,72
H = 5,41
N = 5,76

Bei längerem Liegen an der Luft tritt, wie schon äusserlich sichtbar ist, Verwitterung ein, wobei auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges neben der Feuchtigkeit und der Temperatur der Luft auch die Belichtung von Einfluss zu sein scheint. Wenigstens zeigte die Farbe der trocknenden Substanzen gelegentlich Schwankungen von schwefelgelb zu orangestichigem Gelb und umgekehrt. Es wurden daher bei der direkten Analyse an der Luft gelegener Substanzen neben solchen Werten, welche der Formel $C_{17}H_{13}ON + 2H_2O$ nahe kommen, gelegentlich auch solche beobachtet, die einem etwas höheren Kohlenstoff- und einem etwas niedrigeren Wasserstoffgehalt entsprechen, also eine teilweise Verwitterung anzeigen.

Analyse.

0,1508 g Substanz gab 0,4028 g CO_2 und 0,0850 g H_2O
0,1412 g Substanz gab 0,3792 g CO_2 und 0,0748 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON + 2H_2O$	Gefunden
C = 72,08	72,86; 73,24
H = 6,01	6,31; 5,93

Oxydationsprodukt.

Ein rotes, aber nicht in Blättchen, sondern in Nadeln krystallisiertes Produkt wurde dagegen auch von mir beobachtet. Als ich die anfangs hellgefärbte Mutterlauge aus dem β-Oxy-α-Naphtylidenanilin bei gewöhnlicher Temperatur in offenem Gefässe stehen liess, und die sich abscheidenden Krystalle von Zeit zu Zeit abfiltrierte, bemerkte ich, dass die Mutterlauge allmählich röter wurde, bis sie nach ca. drei Wochen kirschrot war. Von dieser Lösung abgeschiedene Krystalle bestanden aus zwei verschiedenen Substanzen, nämlich aus gelben Blättchen und roten feinen Nadeln. Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde beobachtet, dass ein Teil bei ca. 92° schmolz, ein anderer Teil aber erst bei mehr als 260°.

Von der kleinen Menge Mutterlauge der zuletzt erwähnten gemischten Krystalle schied sich allmählich eine ganz geringe Menge dunkelroter, nadelförmiger Krystalle aus, welche unscharf gegen 265° schmolzen. Versuche, den Körper in etwas grösserer Menge durch fraktionierte Krystallisation zu isolieren, führten nicht direkt zu einem befriedigenden Resultat, ergaben jedoch, dass diese rote Substanz durch Oxydationswirkung der Luft entsteht. In der Tat gelang es dann, sie auch direkt durch Oxydation des β-Oxy-α-Naphtylidenanilins darzustellen. Diese Oxydation lässt sich durch Gegenwart von Alkali sehr beschleunigen. Als ich das Anil in alkoholischem Kali löste, bekam ich eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Stehen rasch, rascher aber bei dem Durchleiten von kohlensäure-

freier Luft eine dunkelrote Farbe annahm. Von dieser Lösung wurden nach dem Zugeben von etwas Wasser mittels Kohlensäure, Krystalle in Form von gelben Nadeln, vermischt mit wenig roten, gefällt. Mehr von den roten mit nur wenig der gelben erhielt ich wenn die alkalische Lösung des β-Oxy-α-Naphtylidenanilins längere Zeit in einer grossen mit Sauerstoff gefüllten Flasche auf der Schüttelmaschine geschüttelt, und dann Kohlensäure durch die Lösung geleitet wurde. Zuerst fielen rote mit wenig gelben Nadeln vermischte Krystalle aus, aber als diese Krystalle abfiltriert und das Einleiten von Kohlensäure fortgesetzt wurde, fielen ausschliesslich rote Nadeln aus, welche unscharf bei 265° schmolzen. Die Krystalle waren in dünner Schicht unter dem Mikroskope betrachtet orangegelb, in dichterer Schicht dagegen tiefrot. Die Ausbeute an reinem roten Produkte war aber auch hier sehr gering. Besser als mit Luft oder Sauerstoff gelang die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

8 g Oxy-Naphtylidenanilin wurden in 100 cc einer 2% alkoholischen Kaliumhydroxyd-Lösung gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt bis das Anil in Lösung ging. Nach dem Erkalten der Lösung gab ich 40 cc einer 3% Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zu und erhitzte die Lösung unter beständigem Umrühren auf 40°. Nach abermaligem Erkalten der Lösung wurde Kohlensäure durchgeleitet. Nach wenigen Minuten begann nach und nach die Ausscheidung roter Nadeln in reichlicher Menge. Die Ausbeute betrug 80% des verwendeten Oxynaphtylidenanilins. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich, konnte daraus aber doch umkrystallisiert werden und gewann ich so den Körper in Form feiner roter Nadeln.

Schmelzpunkt = 265°.

Analyse.

a) Verbrennungen mit Kupferoxyd.

1. 0,1686 g Subst. gab 0,4802 g CO_2 u. 0,0706 g H_2O
2. 0,1909 g „ „ 0,5410 g CO_2 u. 0,0802 g H_2O
3. 0,1645 g „ „ 0,4683 g CO_2 u. 0,0660 g H_2O
4. 0,1674 g „ „ 0,4782 g CO_2 u. 0,0682 g H_2O
5. 0,1790 g „ „ 0,5067 g CO_2 u. 0,0747 g H_2O

b) Verbrennungen mit Bleichromat.

6. 0,1451 g Subst. gab 0,4122 g CO_2 u. 0,0618 g H_2O
7. 0,2080 g „ „ 0,5955 g CO_2 u. 0,0906 g H_2O

Berechnet für:

	$C_{17}H_{11}O_2N$	$C_{17}H_{12}O_2N$	$C_{17}H_{13}O_2N$
C	78,16	77,86	77,57
H	4,21	4,58	4,94
N	5,36	5,34	5,32

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Im Mittel
C	77,67	77,29	77,64	77,91	77,20	77,48	78,08	77,61
H	4,68	4,70	4,48	4,56	4,67	4,76	4,87	4,67

Aus den Analysen ergibt sich mit Sicherheit, dass 1 Atom Sauerstoff aufgenommen worden ist. Schwieriger ist aber die Frage zu entscheiden, ob und wieviel Wasserstoff gleichzeitig aus dem Molekül herausoxydiert wurde. Die für diese drei Möglichkeiten in Betracht kommenden Formeln zeigen nach der oben stehenden Zusammenstellung in Stickstoff fast gar keine und in Kohlenstoff und Wasserstoff eine ziem-

lich geringe Abweichung von einander. Eben deshalb wurde eine grössere Anzahl Analysen zur Ermittelung des wahrscheinlichsten Wertes von Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeführt. Vergleicht man nun den Mittelwert der sieben Analysen (C = 77,61, H = 4,67) mit diesen Formeln, so lässt sich immerhin erkennen, dass die Formel $C_{17}H_{11}O_2N$ einen deutlich niedrigeren Wasserstoffgehalt anzeigt, als der Substanz entspricht. Ebenso entfernt sich hier der Kohlenstoffgehalt deutlich von dem Mittelwert der sieben Analysen, sodass diese Formel wohl ausgeschlossen werden darf. Gegen die Formel $C_{17}H_{13}O_2N$ spricht, dass der von ihr verlangte Wasserstoffgehalt von keiner der verschiedenen Analysen erreicht wurde, und auch der Mittelwert bedeutend niedriger liegt. Hiernach muss also die Formel $C_{17}H_{12}O_2N$ als die wahrscheinlichste und dem Mittel der sieben Analysen am nächsten kommende betrachtet werden. Doch lässt sich dies nicht sicher entscheiden.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Substanz ist sehr schwer löslich und gestattet deshalb für die Molekulargewichtsbestimmung nur die Verwendung ziemlich verdünnter Lösungen. Als das zweckmässigste Lösungsmittel wurde Naphtalin gefunden.

1. Substanz = 0,0816 g
Naphtalin = 23 g
Gefrierpunktserniedrigung = 0,10°.
M = 248.

2. Substanz = 0,0996 g
Naphtalin = 26,9 g
Gefrierpunktserniedrigung = 0,11°.
M = 235

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2N$
$M = 262$

Das Kühlwasser wurde in einem Dewar'schen Gefässe bis 78° konstant gehalten.

Spaltung des roten Oxydationsproduktes.

Um eine Entscheidung zwischen den beiden oben diskutierten Formeln $C_{17}H_{12}O_2N$ und $C_{17}H_{13}O_2N$ treffen zu können, wurde eine Spaltung des Körpers vorgenommen. Wenn die Formel $C_{17}H_{13}O_2N$ richtig wäre, hätte dann das normale Anil des Dioxynaphtalin-Aldehyds zu dem entsprechenden Dioxyaldehyd ($C_8H_7O_3$) führen müssen.

Zum Vergleiche wurde zuerst ein Spaltungsversuch mit dem leichter zugänglichen β-Oxy-α-Naphtylidenanilin unternommen und wurde festgestellt, dass es sich in β-Naphtol-α-Aldehyd und Anilin glatt spalten lässt. β-Oxy-α-Naphtylidenanilin wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Die entweichenden Dämpfe wurden kondensiert und aufgesammelt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine schwach gelbliche Substanz zurück, die sich als β-Naphtol-α-Aldehyd erwies. Sehmelzpunkt 81°. In dem Destillationskolben wurde durch die Chlorkalkreaktion Anil nachgewiesen.

Als nun das rote Oxydationsprodukt des Naphtylidenanilins in gleicher Weise behandelt wurde, ging eine sehr kleine Menge einer festen, gelben, stickstoffreien Substanz über, jedoch war der grösste Teil im Destillate gelöst. Die feste Substanz wurde abfiltriert und getrocknet. Schmelzpunkt = 190°. Aus

Alkohol umkrystallisiert, gewann ich gelbe Nadeln, die noch den Schmelzpunkt 190° besassen. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine gelbbraune, stickstofffreie Substanz zurück, die krystallinisch war und bei 192° schmolz. In dem Kolben blieb eine dunkelbraune, etwas undeutlich krystallisierte Masse zurück, welche abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen wurde, auch diese Substanz war stickstoffrei und schmolz unscharf bei 192—195°. Das letztgenannte Produkt, ebenso das aus dem Filtrate mit Äther extrahierte, also die Hauptmenge, war unmöglich, sei es durch Umkrystallisieren oder Behandeln mit Tierkohle, rein zu bekommen. Nach einstündigem Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung und nachfolgend viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol besass die Substanz immer noch eine bräunliche Farbe. Durch Auflösen des Körpers in kalter Natriumkarbonat-Lösung wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion, eine hellgelbe Substanz gewonnen. Schmelzpunkt = 190°. Als diese zwecks Umkrystallisation in Alkohol gelöst wurde, nahm das Lösungsmittel eine rotbraune Farbe an, und die Substanz, welche alsbald auskrystallisierte, bestand aus rotbraunen Prismen. Schmelzpunkt = 190°. Das hellgefärbte aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefüllte Produkt scheint seine helle Farbe nur der ausserordentlich feinen Zerteilung zu verdanken zu haben. — Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt wurde analysiert.

Analyse.

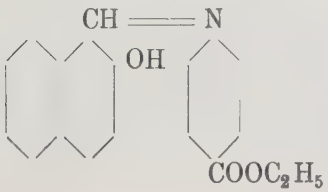
0,1958 g Substanz gab 0,4948 g CO_2 und 0,0801 g H_2O
0,1866 g Substanz gab 0,4754 g CO_2 und 0,0715 g H_2O

Berechnet für	$C_{11}H_8O_3$	und $C_{11}H_7O_3$
	C = 70,21	70,59
	H = 4,26	3,74
	Gefunden	
C =	68,92	69,48
H =	4,58	4,29

Nach den vorstehenden Analysen von Präparaten verschiedener Herstellung liegt eine Substanz vor, welche die Zusammensetzung des β-Naphtol-α-Aldehyds ($C_{11}H_8O_2$), vermehrt durch ein Atom Sauerstoff besitzt, also sie muss hiernach ein Dioxynaphtaldehyd sein. In der Tat besitzt das Spaltungsprodukt die Aldehydeigenschaften; es reduziert ammoniakalische Silber-Nitrat-Lösung und gibt mit Aminen kombiniert, z. B. mit Anilin und p-Amidobenzoesaures Äthyl, Kondensationsprodukt. Das Kondensationsprodukt mit Anilin krystallisiert aus Alkokol in Form von roten, sowie auch heller gefärbten Prismen, welche bei 187° schmelzen. Das Derivat des Spaltungsproduktes mit p-Amidobenzoesäureäthylester schmilzt unscharf zwischen 130—140°.

Zur weiteren Charakterisierung dieses Körpers will ich noch hinzufügen, dass er mit Eisenchlorid-Lösung braunrote Farbe gibt. In anbetracht dessen, dass das Spaltungsprodukt nur sehr schwer und überhaupt nicht ganz rein erhältlich ist, habe ich dasselbe nicht weiter untersucht.

β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester.



1,72 g β-Naphtol-α-Aldehyd (1 Mol.) wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu die alkoholische Lösung von 1,66 g p-Amidobenzoesäureäthylester (1 Mol.) zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen. Aus der gelben Lösung schieden sich bald gelbe Krystalle aus, welche bei 139°—140° schmolzen. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielt man den β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester in Form von glänzenden, gelben, haarfeinen Nadeln, welche bei 140° schmolzen. Zwei Formen konnten nicht beobachtet werden.

Analyse.

0,1867 g Substanz gab 0,5154 g CO_2 und 0,0938 g H_2O.

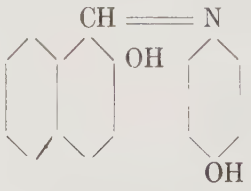
Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3N$

C = 75,24; H = 5,33.

Gefunden:

C = 75,29; H = 5,62.

β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol.



Mit Amidophenol kombiniert liefert der β-Naphtol-α-Aldehyd zwei isomere Produkte, welche sich nicht nur in Farbe und Schmelzpunkt unterscheiden, sondern auch verschiedenes chemisches Verhalten aufweisen. Die eine Form kann in die andere umgewandelt werden, und umgekehrt. — Die beiden Formen werden

nachfolgend die gelbe und die rote Modifikation genannt.

Gelbe Modifikation.

1,72 g (1 Mol.) β-Naphtol-α-Aldehyd wurden in Alkohol gelöst und zu der Lösung 1,09 g (1 Mol.) p-Amidophenol, auch in Alkohol gelöst, zugegeben. Die Lösung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann unter der Wasserleitung rasch abgekühlt. Es schied sich momentan eine ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystallmasse aus, welche nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Vacuum-Exsiccator über Chlorcalcium den Schmelzpunkt 221° zeigte. Die Substanz wurde nun in ziemlich viel Alkohol aufgelöst, filtriert und nachdem dann etwa die Hälfte des Alkohols wegdestilliert war, konnte wieder eine momentane Krystallausscheidung durch Kühlen und Reiben mit dem Glasstabe erzielt werden. Es wurde so eine hellgelbe Substanz gewonnen, welche bei 222° schmolz. Die Substanz wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wie oben, aber der Schmelzpunkt blieb unverändert. Ich fand es zweckmässig die oben beschriebene, gelbe Modifikation des β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenols im Dunkeln umzukrystallisieren, denn wenn ich im Tageslicht arbeitete, bemerkte ich, dass die gelben Krystalle mit ganz wenig dunkler gefärbten Krystallen vermischt waren. Arbeitete ich dagegen im Dunkeln und sorgte dafür, dass eine rasche Ausscheidung der Krystalle erfolgte und diese möglichst schnell abfiltriert und getrocknet wurden, so erhielt ich ausschliesslich gelbe, bei 222° schmelzende Krystalle. Wenn diese von anhaftender Mutterlauge befreit sind, ist die Gefahr einer Umwandlung in die rote Form nicht mehr vorhanden. Die Krystalle sind im trockenen Zustande ganz beständig.

Analyse der gelben Form.

0,1585 g Substanz gab 0,4501 g CO_2 und 0,070 g H_2O
0,1604 g Substanz gab 0,4550 g CO_2 und 0,0740 g H_2O
0,2522 g Subst. gab bei 750 mm Druck und 22° 12,6 cc N

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$	Gefunden
C = 77,57	77,45; 77,36
H = 4,94	4,94; 5,16
N = 5,32	5,55

Die rote Modifikation.

1,72 g (1 Mol.) β-Naphtol-α-Aldehyd und 1,09 g (1 Mol.) p-Amidophenol wurden je in soviel Alkohol gelöst, dass beim Abkühlen der Lösung auf — 15° kein Auskrystallisieren der gelösten Substanzen stattfand. Die beiden Komponenten, in Alkohol gelöst, wurden nun gemischt und noch eine Stunde in der Kältemischung bei — 15° stehen gelassen. Es schieden sich wenig gelbe Krystalle aus, nun liess ich alles noch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, aber ohne direkte Einwirkung vom Sonnenlicht, 24 Stunden stehen und betrachtete dann die ausgeschiedenen Krystalle unter dem Mikroskope. Diese bestanden aus einem Gemisch von hellgelben und orangegefärbten Krystallen. Als ich die Synthese in der Siedehitze vornahm nnd eine rasche Krystallisation vermied, schieden sich allmählig schön ausgebildete, orangegelbe Krystalle aus. Wenn aus Alkohol umkrystallisiert, so bekam ich immer nur die orangegefärbten, nadelförmigen Krystalle, wenn für ein langsames Auskrystallisieren des Körpers gesorgt wurde. Das Gleiche war der Fall, als ich die Krystalle der gelben Modifikation unter gleichen Bedingungen umkrystallisierte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt des Körpers konstant und betrug 226°.

Analyse der roten Form.

0,1493 g Substanz gab 0,4238 g CO_2 und 0,0690 g H_2O
0,1910 g Substanz gab 0,5422 g CO_2 und 0,0856 g H_2O

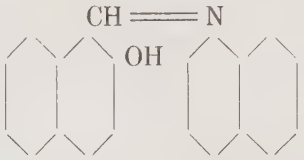
Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$	Gefunden
C = 77,57	77,42; 77,42
H = 4,94	5,17; 5,01

Der Körper ist in wässeriger, verdünnter Natronlauge mit roter Farbe löslich. Bald krystallisiert das Natriumsalz rot aus, welches jedoch allmählich, momentan aber beim Erwärmen, hellgelb bis farblos wird. Wahrscheinlich findet also beim Natriumsalz eine Umlagerung statt.

Zur Charakterisierung der beiden verschiedenen Formen des β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenols möchte ich hier das verschiedenartige Verhalten der beiden Körper beim Erhitzen anführen. Die gelbe Form wird beim Erhitzen schon unterhalb 100° gelbrot, jedoch nicht so intensiv zinnoberrot wie die rote Form.

Bei der tiefen Temperatur des Kohlensäure-Aceton-Bades reagieren die Körper mit Eisenchlorid zwar nicht, höchstens sehr langsam, aber als die beiden Lösungen durch kurzes Eintauchen in Wasser etwas erwärmt wurden, so bemerkte ich bald, dass die Lösung der roten Modifikation sich blaugrün färbte, wogegen die Lösung des gelben Körpers zunächst unverändert blieb. Erst bei etwas höherer Temperatur färbte sich auch die Lösung der gelben Modifikation allmählich grün-blau. Bei den letztgenannten Versuchen waren die beiden Körper in abgekühltem Äthylalkohol gelöst und die Versuchsbedingungen auch im übrigen bei beiden Körpern die Gleichen.

β-Oxy-α-Naphtyliden-α-Naphtylamin.



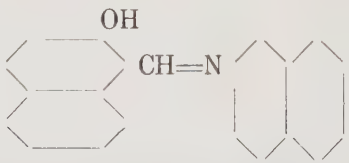
Durch Vermischen von β-Naphtol-α-Aldehyd und Naphtylamin in alkoholischen Lösungen, erhielt ich das β-Oxy-α-Naphtyliden-α-Naphtylamin in Form sehr gut ausgebildeter, querabgeschnittener, tieforange- bis rotgefärbter Krystalle, welche nach ihrer Form dem roten Typus angehören. Zwei Formen waren nicht zu erkennen. Schmelzpunkt = 179°. Die Substanz wird beim Erhitzen rot.

Analyse.

0,2220 g Subst. gab bei 752 mm Druck und 18° 9,0 cc N

Berechnet für $C_{21}H_{15}ON$	Gefunden
N = 4,71	4,61

β-Oxy-α-Naphtyliden-β-Naphtylamin.



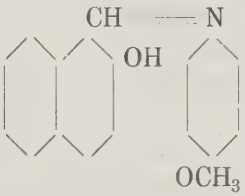
wurde aus äquimolekularen Mengen von β-Naphtol-α-Aldehyd und β-Naphtylamin gewonnen. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in Form langer, prismatischer, orangegelber Nadeln. Schmelzpunkt = 140°. Zwei Formen waren nicht zu erkennen.

Analyse.

0,1918 g Subst. gab bei 752 mm Druck und 19° 8,2 cc N

Berechnet für $C_{21}H_{15}ON$	Gefunden
N = 4,71	N = 4,84

β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol-Methylester.



wird aus β-Naphtol-α-Aldehyd und p-Amidphenol-Methylester in Form gelber Nadeln gewonnen, welche wahrscheinlich dem roten Typus angehören. Es wurden keine Blättchen beobachtet, auch wenn aus Amylalkohol umkrystallisiert und für sehr rasches Auskrystallisieren gesorgt wurde. Schmelzpunkt 107,5°. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurde das Anil analysenrein gewonnen. Schmelzpunkt 108°. In wässeriger Natriumhydroxyd-Lösung ist das Anil auch beim Erwärmen sehr schwer löslich.

Analyse.

0,1852 g Subst. gab bei 752 mm Druck u. 26° 8,6 cc N.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N$.	Gefunden.
N = 5,05.	N = 5,07.

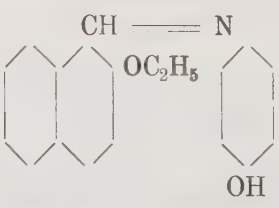
Derivate des β-Naphtol-α-Aldehydmethylesters.

Darstellung von β-Naphtol-α-Aldehyd-methylester.

10 g β-Naphtol-Äthylester wurden in 50 cc über Natrium getrocknetem Äther gelöst und zu der Lösung 10 g Chlorzink und 8 cc wasserfreie Blausäure zugegeben. In das Gemisch wurde nun trockenes

Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich gelb und nach etwa $^3/_4$ Stunde begann sich auf dem Boden des Gefässes das salzsaure Aldimid in Form eines hellgelben, schweren Öles abzuscheiden. Wenn mit Eis gekühlt, nahm das Öl allmählich eine halbfeste Form an, welche sich jedoch nicht abfiltrieren liess. Nach dreistündigem Einleiten von Salzsäuregas wurde der Äther abgegossen und nach Zerschlagen des Kolbens der klebrige Inhalt auf Ton gut gepresst, mit Äther gut durchgearbeitet, der Äther weggegossen und die Operation mit Äther mehrmals wiederholt. Zuletzt wurde das Produkt auf einen sauberen Tonteller gebracht und im leeren Vacuum-Exsiccator getrocknet. Das anfangs hellgefärbte, salzsaure Aldimid färbt sich beim Trocknen oberflächlich grün. Wenn mit Wasser erwärt, nimmt das salzsaure Aldimid dasselbe glatt auf, und liefert den β-Naphtol-α-Aldehyd-Äthylester in Form gelber Krystalle. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, gewann ich den Körper in Form farbloser Prismen. Schmelzpunkt = 112° – 113°. Dieser Körper ist mit dem von Hellbronner[1]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf β-Naphtol-α-Aldehyd dargestellten identisch.

β-Äthoxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol.



Das β-Äthoxy-α-Napthyliden-p-Amidophenol wurde in Form von schwachgelben Prismen mit Stich ins

[1]) Comptes rendus de l'academie des sciences, 133, 44.

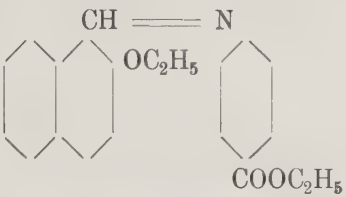
grüne, gewonnen, wenn man die alkoholischen heissen Lösungen von äquimolekularen Mengen β-Naphtol-α-Aldehyd-Äthylester und p-Amidophenol mischte. Aus Alkohol umkrystallisiert besass es den Schmelzpunkt 188°.

Analyse.

0,2342 g Subst. gab bei 753 mm Druck und 27° 10,4 cc N.

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2N$	Gefunden
N = 4,81	N = 4,83.

β-Äthoxy-α-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester.



β-Naphtol-α-Aldehyd-Äthylester mit p-Amidobenzoesäureäthylester kombiniert liefert diesen Körper in Form hellgefärbter, gelblich-grüner Blättchen, welche unter dem Mikroskope ganz farblos erscheinen. Schmelzpunkt = 103,5°.

Analyse.

0,1758 g Subst. gab bei 750 mm Druck und 28° 6,8 cc N.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3N$	Gefunden
N = 4,03	N = 4,16.

Derivate des α-Naphtol-β-Aldehyds.

Der α-Naphtol-β-Aldehyd wurde nach Gattermann[1]) analog zu dem β-Naphtolaldehyd dargestellt.

[1]) Ber. **32**, 284.

Die primären Kondensationsprodukte des α-Naphtolaldehyds sind allgemein ziemlich dunkelgefärbte und nicht so gut krystallisierbare Körper wie die entsprechenden Anile des β-Naphtolaldehyds. Dazu schienen einige der β-Naphtolaldehyd-Derivate, wenigstens wenn nicht umkrystallisiert, teilweise verharzt zu sein.

Nachdem es mir nicht möglich war, die Angaben Knoevenagels und Schröters bei dem Anil aus β-Naphtol-α-Aldehyd und Anilin zu bestätigen, habe ich auch das entsprechende Kondensationsprodukt aus α-Naphtolaldehyd eingehend untersucht aber immer nur eine Form, nämlich das von Gattermann[1]) schon beschriebene bei 133° schmelzende Anil gewonnen.

Der α-Naphtol-β-Aldehyd wurde noch mit p-Amidophenol und p-Amidobenzoesäureäthylester kombiniert, aber es waren keine isomeren Körper fassbar.

Das α-Oxy-β-Naphtyliden-p-Amidophenol $C_{17}H_{13}O_2N$ krystallisiert in Form phosphorroter Prismen, welche bei 201° schmelzen.

Der α-Oxy-β-Naphtyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester $C_{20}H_{17}O_3N$ krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 251° schmelzen.

Derivate des Salicylaldehyds.

o-Oxy-Benzyliden-o-Amidobenzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N$ entsteht nach Pawlewski[2]) durch Einwirkung von Anthranilsäure auf Salicylaldehyd. „Das Reaktionsprodukt gibt bei der Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure stets zwei Körper; einen roten und einen gelben.“ Über diese beiden Körper

[1]) Ber. **32**, 285.
[2]) Ber. **37**, 595.

gibt Pawlewski nichts näheres an, dagegen heisst es von dem Anil, dass man es aus dem Reaktionsprodukte durch zweimaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser als „eine hellrote, mikrokrystallinische Verbindung, die bei 202 bis 204° schmilzt," erhielt.

Ich nahm mir vor, die Sache näher zu untersuchen. Das Ergebnis meiner Untersuchung stimmt nicht ganz mit dem Befunde von Pawlewski überein, insofern die roten und gelben Krystalle, welche man beim Krystallisieren aus alkoholischen Lösungen beobachtet, zufolge der mikroskopischen Betrachtung identisch sind und nur in der Ausbildung von einander abweichen. Dicke Krystalle erscheinen rot, geben aber beim Zertrümmern gelbe Bruchstücke. Dagegen scheint das primäre Reaktionsprodukt nicht mit diesen Krystallen identisch zu sein, wie man es erhält, wenn man für sehr rasche Krystallisation sorgt.

Vermischt man die heissen alkoholischen Lösungen der Komponenten, erhält sie einige Minuten im Sieden, kühlt rasch ab und sucht dann durch Reiben mit dem Glasstabe sofortige Krystallisation zu erzwingen, was in diesem Falle jedoch meist erst nach 2—3 Minuten gelingt, so erhält man ein mikrokrystallinisches Produkt. Möglichst rasch abfiltriert und getrocknet schmolz es bei 196—197°. Diese Krystalle waren teilweise rot und teilweise gelb.

Eine bei derselben Temperatur schmelzende, aber nur aus blassgelben Krystallen bestehende Substanz erhielt ich, wenn die auf −10° abgekühlte, amylalkoholische Lösung von Anthranilsäure mit einer ebenfalls abgekühlten, konzentrierten Lösung von Salicylaldehyd in Amylalkohol, versetzt wurde. In diesem Falle konnte durch Reiben mit dem Glasstabe ein sehr rasches Auskrystallisieren herbeigeführt werden.

Analyse.

0,1898 g Substanz gab 0,4877 g CO_2 u. 0,0824 g H_2O
0,3150 g Substanz gab 0,8062 g CO_2 u. 0,1201 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$	Gefunden
C = 69,71	70,08; = 69,80
H = 4,56	4,86; = 4,26.

Aus der Mutterlauge des zuletzt erwähnten Körpers krystallisierten, binnen kurzer Zeit rötlichgelbe, rechtwinklig abgeschnittene Krystalle aus, welche jedoch mit kleinen Mengen der obenerwähnten, blassgelben Substanz vermengt waren. — Ausschliesslich von den rechtwinklig, abgeschnittenen, roten Krystallen erhielt ich, wenn die auf — 10° abgekühlten Lösungen von molekularen Mengen o-Amidobenzoesäure und Salicylaldehyd gemischt und die Menge des Lösungsmittels so angepasst wurde, dass eine sehr langsame Auskrystallisation des Reaktionsproduktes stattfand. Schmelzpunkt = 202°—203°.

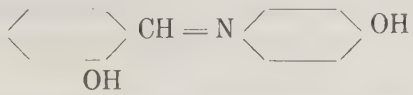
Analyse.

0,1800 g Subst. gab 0,4595 g CO_2 u. 0,0765 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$	Gefunden
C = 69,71	69,62
H = 4,56	4,75

Hiernach scheinen in der Tat zwei Körper, nämlich ein blassgelbes, mikrokrystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 196—197° und ein rotes vom Schmelzpunkt 202—203° aufzutreten. Die Unterschiede sind jedoch nicht annähernd so charakteristisch wie in den vier, im theoretischen Teile aufgezählten Fällen, sodass die wirkliche Existenz zweier Isomeren hier nicht als sicher gestellt betrachtet werden kann. Als zweifellos erscheint es indessen, dass die roten Krystalle dem „roten“ Typus zuzurechnen sind.

O-Oxybenzyliden-p-Amidophenol.



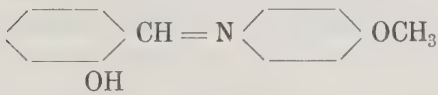
o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol, aus p-Amidophenol und Salicylaldehyd, krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelben Tafeln von sechsseitigem Umriss, welche bei 140° schmelzen. Bei langsamer Krystallausscheidung erhielt ich dicke Tafeln, auch Zwillinge nach der Basis wurden beobachtet. Das o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol ist in Alkohol sehr leicht löslich und war die Ausbeute an reinem Produkte darum sehr klein. Eine bedeutend bessere Ausbeute wurde erzielt, wenn man aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Zwei Formen waren nicht zu erkennen.

Analyse.

0,1948 g Substanz gab 0,5219 g CO_2 u. 0,0920 g H_2O.
0,2154 g Substanz gab 0,5766 g CO_2 u. 0,0974 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N$	Gefunden
C = 73,24	73,07; 73,01
H = 5,16	5,28; 5,06.

o-Oxybenzyliden-p-Amidophenolmethylester.



o-Oxybenzyliden-p-Amidophenolmethylester aus Salicylaldehyd und p-Amidophenolmethylester krystallisiert aus Alkohol in Form schwachgelber, perlmutterglänzender Krystalle, welche unter dem Mikroskope betrachtet aus ganz farblosen, sechsseitigen Blättchen bestanden. Schmelzpunkt 83,5°. Die Farbe

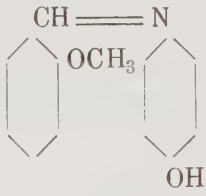
der Krystalle ist ganz auffallend heller, als die Farbe des entsprechenden Anils aus p-Amidophenol. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper analysenrein erhalten. Schmelzpunkt = 84°.

Analyse.

0,2280 g Subst. gab bei 753 mm Druck u. 26° 13,0 cc N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gefunden
N = 6,17	N = 6,24

o-Methoxybenzyliden-p-Amidophenol.



Molekulare Mengen von Salicylaldehydmethylester und p-Amidophenol wurden in heissen alkoholischen Lösungen gemischt. Es schied sich beim Erkalten eine schmutziggraue Krystallmasse aus, die roh den Schmelzpunkt 167,5° zeigte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert erhielt ich den Körper analysenrein in Form fast weisser Krystalle. Schmelzpunkt 168°. Das Anil ist aus Methylalkohol leicht krystallisierbar, wenn dafür gesorgt wird, dass die Lösung sehr konzentriert und mittels Eis abgekühlt wird.

Analyse.

0,1650 g Subst. gab bei 760 mm Druck u. 23° 9,0 cc N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gefunden
N = 6,17	N = 6,12.

Der Salicylaldehydmethylester wurde noch mit resp. Anilin, p-Amidophenolmethylester, o-Amido-

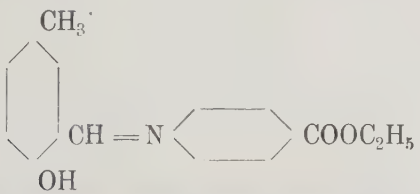
benzoesäure, o-Toluidin und p-Toluidin kombiniert, aber es wurden keine krystallisierbare Körper gewonnen.

Derivate des p-Homo-Salicyl-Aldehyds.

Darstellung des p-Homo-Salicyl-Aldehyds.

Dieser Körper wurde, wenn auch mit einigen kleinen Abweichungen nach den Angaben Tiemanns und Schottens[1]), von p-Kresol und Chloroform, dargestellt. So z. B. fand ich, dass die Ausbeute bedeutend grösser war, wenn das Reaktionsgemisch nicht auf dem Wasserbade „erhitzt", sondern nur bis 60° erwärmt wird. Auch fand ich es zweckmässiger, die Bisulfitverbindung in festem Zustande zu isolieren. Die Ausbeute an reinem Produkte betrug ca. 25% der Theorie.

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester



Diese Substanz existiert in zwei vollkommen verschiedenen Formen, welche nicht nur in physikalischer, sondern auch in chemischer Beziehung verschiedenes Verhalten aufweisen. Die eine Form ist gelb und besteht aus Blättchen von sechsseitigem Umriss, ähnlich der von Manchot und Furlong[2]) beschriebenen gelben Form des Kondensationsproduktes

[1]) Ber. **11**, 773.
[2]) Ber. **42**, 3031.

aus Salicylaldehyd und p-Amidobenzoesäureätylester. Die einzelnen Krystalle sind unter dem Mikroskope betrachtet ganz farblos, grössere Mengen erscheinen dem blossen Auge gelb. Die einzelnen Krystalle zeigen die sechsseitige Form sehr deutlich, besitzen aber grosse Neigung zu Verwachsungen unter Bildung von Zwillingen. Die Verwachsungen entstehen entweder nach den Längsseiten und erinnert ihr Umriss dann an die Formelbilder von Naphtalin, Antracen etc., oder auch bilden sie aus aufeinander geschichteten Platten bestehende Zwillinge, die wegen ihrer Dicke unter dem Mikroskope gelbgefärbt erscheinen.

Die andere Form erscheint für das blosse Auge lachsrot, unter dem Mikroskope dagegen tiefgelb bis orangerot. Sie besteht aus gut ausgebildeten, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen. Nachfolgend werden die beiden Formen resp. gelbe und rote Modifikation genannt. Beim Erhitzen erblasst die rote Form, gegen 90° zieht sie sich zusammen und schmilzt bei 101°. Die gelbe Substanz wird gegen 80° rötlich und schmilzt deutlich bei 90°, jedoch erst bei 101° eine klare Flüssigkeit liefernd. Diese Erscheinungen werden hinsichtlich des unteren Schmelzpunktes von der Schnelligkeit des Erhitzens etwas beeinflusst, da bei langsamem Erhitzen oder längerem Verweilen in der Nähe dieses Punktes natürlich Zeit zu Umwandlungen im Gleichgewicht vorhanden ist. Auch die rote Substanz zeigt dann etwas Anschmelzung. Umgekehrt zeigt sich der Unterschied der beiden Substanzen auch beim Eintauchen in das 91° heisse Bad.

Einwirkung von Eisenchlorid-Lösung.

Wenn die gelbe Form in stark abgekühltem Äthylalkohol gelöst wird, und die kalte Lösung (kohlen-

säure-Aceton-Bad) mit ebenfalls stark abgekühlter 1% alkoholischer Ferrichloiid-Lösung versetzt wird, so färbt sich die Lösung fast momentan grün-blau. Die rote Form dagegen gibt mit Eisenchlorid in alkoholscher Lösung bei derselben Temperatur keine Farbenreaktion. Wenn aber die mit Ferrichlorid versetzte, abgekühlte Lösung durch eintauchen in Brunnenwasser etwas erwärmt wird, tritt auch hier die Farbenveränderung der Lösung ein.

Die gelbe Modifikation.

16 Teile p-Amidobenzoesäureäthylester wurden in wenig siedendem Alkohol gelöst und dazu eine konzentrierte Lösung von 13 Teilen p-Homo-Salicylaldehyd, ebenfalls in wenig heissem Alkohol gelöst, zugegeben. Dann wurde das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Nach möglichst raschem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde nun durch Reiben mit dem Glasstabe sofortige Krystallisation hervorgerufen. Das sogleich auskrystallisierte Produkt wurde möglichst schnell auf Ton gepresst, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien. Auch hier ist nämlich dieselbe Gefahr wie bei der früher beschriebenen gelben Form des β-Oxy-α-Naphtyiden-p-Amidophenols vorhanden, dass in Gegenwart des Lösungsmittels eine Umwandlung in die rote Form stattfinden kann. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die Substanz im dunklen Vacuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Substanz wurde dann unter gleichen Vorsichtsmassregeln wie bei der Synthese, aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse der gelben Form.

0,1910 g Substanz gab 0,5036 g CO_2 und 0,1060 g H_2O
0,2104 g Substanz gab bei 752 mm Druck u. 27° 9,9 ccN

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$	Gefunden
C = 72,08	71,91
H = 6,01	6,21
N = 4,95	5,11

Die rote Modifikation.

Die rote Modifikation dieses Körpers ist ziemlich schwierig zu erhalten, sie kann nämlich nur durch Umlagerung der immer primär entstehenden, gelben Modifikation gewonnen werden und weil diese letztgenannte, — wie schon früher erwähnt, — häufig Zwillinge bildet, die oft innerhalb kurzer Zeit sehr gross werden, — es konnten z. B. Krystalle von 2 cm Länge beobachtet werden, — ist es selbstverständlich, dass eine Umlagerung dieser grossen Krystalle der gelben Modifikation nur viel schwieriger vor sich gehen kann, als es der Fall bei kleineren Krystallen wäre. Trifft man aber die Konzentration der Lösung gerade so, dass die Zwillingskrystalle innerhalb kurzer Zeit nicht allzu gross werden, so verwandeln sich diese in kurzer Zeit in die rote Form.

Anderseits mögen auf die Geschwindigkeit der Umwandlung wohl auch noch unbekannte katalytische Einflüsse hemmend oder befördernd einwirken.

Die Umlagerung der gelben Modifikation in die rote Form verläuft am schnellsten, wenn der gelbe Krystallbrei mit der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wird.

Analyse der roten Form.

0,1701 g Substanz gab 0,4481 g CO_2 und 0,0941 g H_2O
0,2034 g Substanz gab bei 752 mm Druck u. 28° 9,5 cc N

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$	Gefunden
C = 72,08	71,84
H = 6,01	6,18
N = 4,95	5,04

Chlorhydrate.

2 g der gelben Modifikation des oben beschriebenen Körpers wurden mit etwas über Natrium getrocknetem Benzol übergossen, wobei innerhalb weniger Sekunden das Anil in Lösung ging. Nun wurde sogleich ein ziemlich lebhafter Strom von trockenem Salzsäuregas in die Lösung eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat, undeutlich krystallisiert, momentan abschied. Dieses wurde möglichst rasch abgesaugt, mit etwas mit Salzsäuregas gesättigtem, trockenem Benzol gedeckt, letzteres rasch wieder abgesaugt und das Chlorhydrat dann auf Ton gut gepresst und im dunklen Exsiccator, ohne Vacuum, über Chlorcalcium getrocknet. Schmelzpunkt 190 — 192°.

Analyse.

0,1688 g Substanz gab 0,0774 g AgCl
0,1896 g Substanz gab 0,0868 g AgCl

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3NHCl$	Gefunden	
Cl = 11,10	11,32	11,33

Aus der roten Form des Anils wurde ebenfalls das Chlorhydrat in gleicher Weise dargestellt und ein ähnlich aussehendes Produkt wie dasjenige aus der gelben Form gewonnen. Schmelzpunkt 190 — 191°.

Analyse.

0,2298 g Substanz gab 0,1040 g AgCl
0,1715 g Substanz gab 0,0774 g AgCl

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3NHCl$	Gefunden	
Cl = 11,10	11,18	11,14

Bromhydrate.

1 g der gelben Form des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylesters wurde mit so viel

über Natrium getrocknetem Benzol übergossen, dass alles innerhalb weniger Sekunden in Lösung ging. Nun wurde sogleich unter Kühlung mit kaltem Wasser Bromwasserstoffgas in die Lösung eingeleitet, wobei sich das Hydrobromderivat sofort ausschied. Es wurde abfiltriert, auf Ton gepresst und im dunklen Exsiccator über Chlorcalcium, ohne Vacuum, getrocknet.

Der Bromwasserstoff wurde aus Naphtalin und Brom entwickelt und zur Reinigung durch ein mit rotem Phosphor und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr geleitet.

Das Bromhydrat schmilzt nach $^1/_4$ stündigem Aufbewahren im Exsiccator bei 207°. Der Schmelzpunkt wurde auch nach dem Aufbewahren im dunklen Exsiccator am folgenden Tage bestimmt, wobei ich beobachtete, dass die Substanz gegen 150 g zusammenzintert und etwas unscharf bei 205° schmilzt.

Analyse.

0,1712 g Substanz gab 0,0868 g AgBr

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3NHBr$	Gefunden
Br = 21,96	21,55

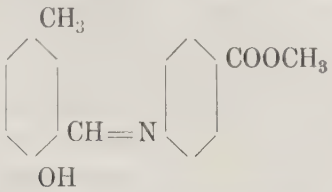
Das Bromhydrat aus der roten Form wurde ganz analog zu dem obenbeschriebenen gelben dargestellt. Auch hier bekam ich ein mikrokrystallinisches, aber orangegelbes Produkt. Nachdem der Körper $^1/_4$ Stunde über Chlorcalcium aufbewahrt worden war, schmolz er bei 215 — 216°. Nach 10 stündigem Stehen im dunklen Exsiccator, war der Schmelspunkt unverändert.

Analyse.

0,1350 g Substanz gab 0,0684 g AgBr

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3NHBr$	Gefunden
Br = 21,96	21,56

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-
p-Amidobenzoesäuremethylester.



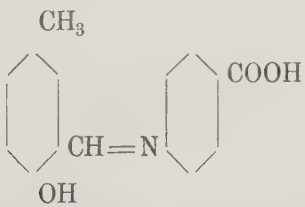
Krystallisiert aus der alkoholischen Lösung der Komponenten, p-Homo-Salicylaldehyd und p-Amidobenzoezäuremethylester, in Form ziemlich schwer löslicher, fast farbloser Blättchen. Aus Sprit umkrystallisiert betrug der Schmelzpunkt 162°. Zwei Formen waren nicht zu erkennen.

Analyse.

0,2150 g Substanz gab 0,5630 g CO_2 und 0,1020 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$	Gefunden
C = 71,38	71,42
H = 5,58	5,31

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-
p-Amidobenzoesäure.



Zu der alkoholischen Lösung von p-Amidobenzoesäure wurde die ihr äquimolekulare Menge festen p-Homo-Salicylaldehyd gegeben, wodurch die 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäure in Form gelber bis orangegefärbten Krystalle, welche unter dem

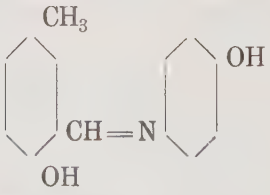
Mikroskope betrachtet, einzeln, als fast farblose Tafeln erschienen. Diese besitzen Rhombusform mit zwei abgeschnittenen Ecken. Daneben beobachtete ich aber auch nadelförmige Gebilde. Doch ist es wie bei der entsprechenden Salicylaldehydverbindung unmöglich zu entscheiden, ob letztere nicht nur verschiedene Formen der Ausbildung der ersteren vorstellen. Aus Alkohol unkrystallisiert schmilzt der Körper bei 265° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Sie wird beim Erhitzen in Amylalkohol oder Paraffin rot. Lichtempfindlichkeit ist nicht in gleicher Weise vorhanden wie bei dem entsprechenden Salicylaldehyd-Derivat[1]). Die gelbe Substanz trocken der Sonne ausgesetzt, färbte sich nicht rot, auch mit Alkohol befeuchtet, wurde sie, im Gegensatz zu dem entsprechenden Salicylaldehyd-Derivate, nicht rot.

Analyse.

0,1595 g Substanz gab bei 747 mm Druck u. 22° 8,0 cc N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$.	Gefunden.
N = 5,49	5,55

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzylyden-p-Amidophenol.



Aus p-Homo-Salicylaldehyd und p-Amidophenol wird das 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidophenol in Form tieforangegefärbter Prismen gewonnen. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich

[1]) Ber. 42, 4384.

das Anil analysenrein. Schmelzpunkt 171°. Die Krystalle sind vom Typus der roten Form.

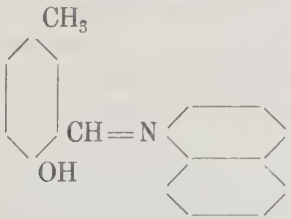
Analyse.

0,1704 g Substanz gab 0,4624 g CO_2 und 0,0874 g H_2O
0,1848 g Substanz gab 0,5022 g CO_2 und 0,0991 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gefunden	
C = 74,01	74,01	74,11
H = 5,73	5,74	5,99

Während der p-Homo-Salicylaldehyd mit Anilin und p-Amidobenzoesäureaethylester je ein Isomerenpaar liefert, was der β-Naphtol-α-Aldehyd mit den beiden genannten Aminen nicht tut, wohl aber mit p-Amidophenol, hätte man erwarten können, dass die Kombination des p-Homo-Salicylaldehyds mit p-Amidophenol erst recht einen Isomeriefall ergeben würde, aber diese Erwartung bestätigte sich nicht, vielmehr konnte aus den letztgenannten Komponenten nur ein einziges Anil erhalten werden, einerlei, ob man diese Kombination in der Hitze oder in der Kälte, durch rasches oder langsames Krystallisieren darzustellen versuchte.

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-
α-Naphtylamin.



p-Homo-Salicylaldehyd und α-Naphtylamin wurden in heissen, alkoholischen Lösungen gemischt. Obschon

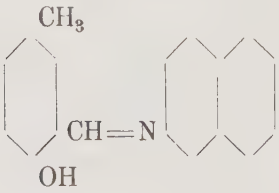
nur wenig Alkohol zur Auflösung der beiden Komponenten verwendet worden war, musste doch ziemlich viel des Lösungsmittels abdestilliert werden, bevor beim Erkalten der Lösung eine Krystallausscheidung erfolgte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Anil in Form hellgelber Krystalle mit dem Schmelzpunkte 70° gewonnen.

Analyse.

0,2422 g Substanz gab bei 750 mm Druck u. 28° 12,2 cc N

Berechnet für $C_{18}H_{15}ON$	Gefunden
N = 5,36	5,42

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-β-Naphtylamin.



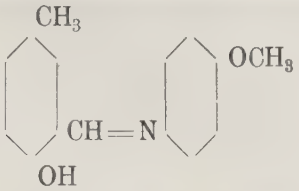
Dieser Körper wurde ganz analog zu dem oben beschriebenen 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-α-Naphtylamin dargestellt. Es schied sich schon in der Wärme eine in Alkohol ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Krystallmasse aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Beim Erhitzen wird der Körper rot und schmilzt bei 159°.

Analyse.

0,2328 g Substanz gab bei 750 mm Druck u. 30° 12,1 cc N

Berechnet für $C_{18}H_{15}ON$	Gefunden
N = 5,36	5,54

1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidophenolmethylester.



wurde aus der alkoholischen Lösung von p-Homo-Salicylaldehyd und p-Amidophenolmethylester in Form gelblicher bis gelben Blättchen gewonnen, welche einzeln unter dem Mikroskope farblos sind und die charakteristische Sechseckform des gelben Typus zeigen. Schmelzpunkt 122°. Die Krystalle sind bedeutend heller gefärbt als das entsprechende Anil aus p-Amidophenol. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde das Anil rein gewonnen. Schmelzpunkt 122°.

Analyse.

0,1760 g Substanz gab bei 752 mm Druck u. 24° 9,4 cc N

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden.
N = 5,81	5,90.

Derivate des p-Homo-Salicylaldehydmethylesters.

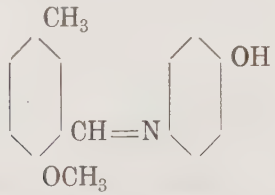
Darstellung von p-Homo-Salicylaldehyd-methylester.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von Schotten[1]) dargestellt. — 11 g p-Homo-Salicylaldehyd wurden in Methylalkohol gelöst und zu der Lösung 11,5 g Jodmethyl zugegeben. Nach 5 stündigem Kochen auf Rückfluss wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich ein Öl abschied. Nach mehrmaligem Waschen mit Natron-

[1]) Ber. 11, 755.

lauge und Wasser, und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Öl unter vermindertem Druck destilliert. Siedepunkt bei 40 mm Druck 140—145°.

1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzylyden-p-Amidophenol.



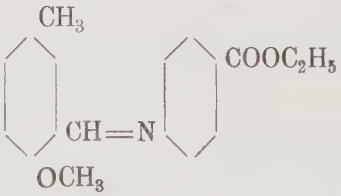
Aus p-Homo-Salicylaldehyd-Methylester und p-Amidophenol krystallisiert der Körper aus Alkohol in Form fast weisser Krystalle. Schmelzpunkt 190,5°

Analyse.

0,2225 g Substanz gab bei 750 mm Druck u. 27° 12,2 cc N

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden
N = 5,81	5,94

1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester.



p-Homo-Salicylaldehyd-Methylester wurde mit p-Amidobenzoesäureäthylester in alkoholischer Lösung kombiniert. Obschon die Lösung sehr konzentriert war, erfolgte die Auskrystallisation erst nach längerem Stehen, nachdem etwas Petroläther zugegeben worden

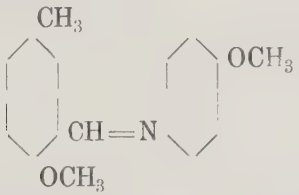
war. Das Anil wurde in Form einer krystallisierten, ganz weissen Masse gewonnen, die etwas unscharf bei 68° schmolz. Das Anil lässt sich nur schwierig umkrystallisieren und wurde deshalb direkt analysiert.

Analyse.

0,1764 g Substanz gab bei 755 mm Druck u. 24° 7,9 cc N

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$	Gefunden
N = 4,71	4,96

1-Methyl-4-Methoxy-3-Benzyliden-p-Amidophenolmethylester.



Zu der methylalkoholischen Lösung von p-Homo-Salicylaldehydmethylester wurde die äquimolekulare Menge p-Amidophenolmethylester zugegeben. Aus der Lösung krystallisierte bald das Anil aus, welches aus Methylalkohol umkrystallisiert in Form sehr schwach grünlich-gelber Nadeln rein gewonnen wurde. Die Krystalle scheinen unter dem Mikroskope ganz farblos. Schmelzpunkt 90°.

Analyse.

0,2535 g Substanz gab bei 753 mm Druck u. 26° 13,0 cc N

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N$	Gefunden
N = 5,49	5,61

Einwirkung von Hydroxylamin auf die isomeren Anile.

Das früher beschriebene Kondensationsprodukt aus p-Homo-Salicylaldehyd und p-Amidobenzoesäure-äthylester, sowohl dessen rote, wie auch die gelbe

Form reagieren glatt bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydroxylamin-Lösung, jedoch die rote Form, wenn sie auch schwerer löslich ist, deutlich schneller als die entsprechende gelbe Form. Dabei entsteht das Oxim des betreffenden Aldehyds und daneben das zur Darstellung des Anils verwendete Amin.

Je 0,6 g der roten und der gelben Form des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester wurden, jeder für sich, möglichst gleichzeitig mit der gleichen Menge Hydroxylamin-Lösung (entsprechend 2 Mol.) versetzt. Während die Anile mit dem Hydroxylamin reagierten und in Lösung gingen, entfärbte sich die methylalkoholische Lösung. Innerhalb ganz kurzer Zeit war das rote Anil vollständig in Lösung gegangen, bald darauf ebenso das gelbe. Nach dem Verdunsten der Lösung blieb eine gelbliche Substanz zurück, welche sich in beiden Fällen als dieselbe erwies. Beim Erhitzen zieht sich die Substanz bei 55° zusammen. Bei 89—90° wurde ein deutlicher Schmelzvorgang wahrgenommen, aber erst bei 105° trat ein vollständiges Schmelzen ein.

Da nun der Schmelzpunkt des p-Homo-Salicylaldehyds 55° der des p-Amidobenzoesäureäthylesters 89° und der des Oxims von p-Homo-Salicylaldehyd 105° beträgt, so kann angenommen werden, dass das erwähnte, gelbliche Produkt aus sehr kleinen Mengen unverändertem p-Homo-Salicylaldehyd, aus p-Amidobenzoesäureäthylester und aus dem Oxim des p-Homo-Salicylaldehyds besteht.

Das Kondensationsprodukt aus p-Homo-Salicylaldehyd und Anilin existiert, wie Anselmino[1]) angegeben hat in zwei verschiedenen Formen. Dasselbe

[1]) Ber. 38, 3990.

ist der Fall mit dem von Manchot und Furlong beschriebenen Anil aus Salicylaldehyd und p-Amidobenzoesäureäthylester[1]). Die genannten Anile wurden von mir in der von den erwähnten Autoren angegebenen Weise in einer roten und einer gelben Form dargestellt und auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht. Auch hier reagierten die beiden roten Formen, wenn auch schwerer löslich, bedeutend schneller mit dem Hydroxylamin als die entsprechenden beiden gelben Formen.

Die vier Körper wurden ganz analog zu dem oben beschriebenen 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylester mit Hydroxylamin-Lösung behandelt. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols, Abpressen der resp. zurückgebliebenen Krystalmassen auf Ton und darauffolgendem Umkrystallisieren derselben aus Alkohol, wurde festgestellt, dass das Reaktionsprodukt des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzylidenanilins aus dem Oxim des p-Homo-Salicylaldehyds besteht. Der Schmelzpunkt war nämlich 105°, also der gleiche wie der Schmelzpunkt des p-Homo-Salicylaldehyd-Oxims.

Analyse.

0,1274 g Substanz gab 0,2974 g CO_2 und 0,0710 g H_2O

Berechnet für $C_8H_9O_2N$	Gefunden
C = 63,58	63,66
H = 5,96	6,23

Das Reaktionsprodukt des Hydroxylamins mit den beiden Formen des o-Oxy-Benzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylesters konnte als ein Gemisch von Salicylaldoxim und p-Amidobenzoesäureäthylester identifiziert werden.

[1]) Ber. 42, 3031.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf die rote Form des β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenols, sowie auf o-Oxy-Benzyliden-p-Amidophenol und o-Oxy-Benzyliden-p-Amidobenzoesäure wurde noch untersucht und analog mit den früher beschriebenen Fällen gefunden. Das β-Oxy-α-Naphtyliden-p-Amidophenol reagiert nämlich mit der Hydroxylamin-Lösung unter Bildung von Oxynaphtaldoxim und p-Amidophenol, das o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol unter Bildung von Salicylaldoxim und p-Amidophenol, die o-Oxybenzyliden-p-Amidobenzoesäure gibt bei der Einwirkung von Hydroxylamin Salicylaldoxim und p-Amidobenzoesäure.

Cyanderivate der isomeren Anile.

In der Hoffnung, Derivate mit verschiedenen Eigenschaften aus den Isomeren eines Anils zu finden, nahm ich mir vor, Cyanderivate von den isomeren Paaren eines Anils herzustellen. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, dass die Cyanderivate der Anile, wenn feucht in Berührung mit Luft ihre Farbe von gelb in rot verwandeln. Die folgenden Versuche wurden deshalb in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Die Cyanderivate aus dem Isomerenpaare des 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzylidenanilins wurden, da am leichtesten zugänglich, zuerst der Reaktion unterworfen.

Cyanderivat aus der roten Form.

Zu 3,6 g 1-Methyl-4-Oxy-3-Benzylidenanilin wurden 2 g Cyankalium in verdünntem Alkohol gelöst zugegeben. Während das Anil allmählich mit orangegelber Farbe in Lösung ging, begann sich eine aus schwefelgelben Nadeln bestehende Krystallmasse auszuscheiden.

Nachdem ich mich mittels Mikroskop überzeugt hatte, dass das ursprünglich, aus roten Prismen bestehende Anil vollständig verschwunden war, wurde die Krystallmasse abgesaugt, zuerst mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Die Krystalle wurden nun auf Ton gepresst und im Vacuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Schmelzpunkt 134°. Aus 90% Alkohol umkrystallisiert schmolz es bei 144°. Das Cyanderivat gibt mit Eisenchlorid-Lösung einen grünlich-schwarzen Niederschlag. In Essigsäure ist das Cyanderivat etwas löslich.

Analyse.

0,1758 g Substanz gab 0,4865 g CO_2 und 0,0901 g H_2O
0,1310 g Substanz gab 0,3630 g CO_2 und 0,0713 g H_2O
0,1425 g Substanz gab bei 747 mm Druck u. 20° 14,0 cc N

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$	Gefunden	
C = 75,62	75,47	75,57
H = 5,88	5,73	6,09
N = 11,70	11,49	

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach „Landsberger“ durch Siedepunktserhöhung in Benzol ausgeführt.

Substanz = 0,4115 g
Benzol = 32,44 g
Siedepunktserhöhung = 0,15°
M = 221

Substanz = 0,5650 g
Benzol = 29,74 g
Siedepunktserhöhung = 0,20°
M = 243

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
$M = 243$

Die gelbe Form des Anils wurde analog wie die rote Form mit Cyankalium behandelt. Die Erscheinungen waren hier ganz dieselben wie bei der roten Form. Der resultierende Körper erwies sich mit dem aus der roten Form dargestellten Cyanderivat identisch, indem er dieselben Eigenschaften, dasselbe Aussehen und dieselbe Zusammensetzung zeigte. Schmelzpunkt 134°.

Analyse.

0,1294 g Substanz gab bei 744 mm Druck u. 19° 13,3 cc N

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$	Gefunden
$N = 11,70$	11,50

Auch die Cyanderivate aus dem Isomerenpaare des o-Oxybenzyliden-p-Amidobenzoesäureäthylesters wurden von mir dargestellt, diese zeigten sich aber als etwas harzige und schwer charakterisierbare Körper. Die Reinigung und nähere Untersuchung letzgenannter Körper setzte ich nicht fort, zumal es mir nunmehr aussichtslos erschien, Cyanderivate von verschiedenen Eigenschaften aus den beiden Modifikationen erhalten zu können. Die Reaktion mit Cyankalium verläuft nämlich so langsam, dass genug Zeit vorhanden ist zur Einstellung eines Gleichgewichtes der beiden Formen, daher derselbe Körper resultiert, gleichgültig, ob man von der roten oder gelben Form ausgeht.

Lebenslauf.

Ich, Bertil Albert Palmberg, evangelischer Konfession, bin geboren am 8. November 1880 zu Sippola in Finland als Sohn des Ingenieurs Knut August Palmberg und seiner Ehefrau Fanny Andersin.

Bis zu meinem 12. Jahre erhielt ich meinen Unterricht durch einen Hauslehrer. Im Jahre 1891 kam ich in das schwedische Realgymnasium in Helsingfors, aber schon im Jahre 1896 trat ich als Kadett in das Finländische Kadettencorps ein. Im Jahre 1902 wurde das finische Militär und zugleich die Militärschule aufgelöst. Mein Abgangszeugnis aus der Militärschule, deren Unterrichtssprache die schwedische war, berechtigte mich zwar zum Hochschulstudium, aber ich erwarb jedoch auch das Reifezeugnis des Realgymnasiums in Wiborg, wo die Unterrichtssprache finisch war. Dann studierte ich während 2 Jahren am Polytechnischen Institut (nunmehr Technische Hochschule) in Helsingfors. Aber schon nach dieser Zeit sah ich mich veranlasst, meine Studien daselbst zu unterbrechen und begab ich mich in die Schweiz, wo ich neben sprachlichen Studien auch 2 Jahre Chemie betrieb. Vom Frühjahr 1906 bis Sommer 1909 war ich in einer chemischen Fabrik (John Crosfield & Sons Ld.) in England angestellt. Seit dem Herbst 1909 bin ich an der hiesigen Universität immatrikuliert. Hier

habe ich das unorganische Verbandsexamen am 17. Juni, das organische am 26. Oktober 1910 bestanden. Zu Anfang des Wintersemesters 1910/11 wurde ich auf ein Jahr Privatassistent des Herrn Prof. Dr. W. Manchot unter dessen Leitung ich während dieser Zeit die vorliegende Arbeit ausführte. Meine Lehrer waren in Helsingfors: Albrecht, Höijer, Hirn, Hjelmann, Karsten, Komppa, Mellin und Slotte. In Würzburg: Beckenkamp, Buchner, Emmert, v. Halban, Langheld, Manchot, Pauly, Tafel und Wien.

Seit 8. April 1908 bin ich mit Nanny Spoerry verehelicht.

Die mündliche Prüfung fand am 10. Mai 1912 statt.